

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公告

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平2-58369

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成2年(1990)12月7日

D 01 F 9/16
9/12
9/14
9/20
D 21 H 13/50

Z 7199-4L
Z 7199-4L
Z 7199-4L
Z 7199-4L

7003-4L

D 21 H 5/18

F

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 炭素繊維シートの製造法

審 判 昭63-20930

⑯ 特 願 昭57-226494

⑰ 公 開 昭59-144625

⑱ 出 願 昭57(1982)12月25日

⑲ 昭59(1984)8月18日

⑳ 発 明 者 栗 田 泰 平 東京都渋谷区代官山町20-21-303

㉑ 発 明 者 境 野 信 東京都港区南青山4-17-43-307

㉒ 出 願 人 王子製紙株式会社 東京都中央区銀座4丁目7番5号

㉓ 代 理 人 弁理士 井坂 實夫

審判の合議体 審判長 産 形 和 央 審判官 山 本 和 誠 審判官 佐 藤 清 孝

㉔ 参 考 文 献 特開 昭50-25808 (JP, A) 特公 昭54-17046 (JP, B 1)

1

2

㉕ 特許請求の範囲

1 人造の有機繊維70~95重量部、パルプ3~25重量部および抄紙用バインダー2~15重量部を混合抄紙して得られるシートに有機高分子物質の溶液を含浸し、必要に応じて不融化处理を行った後、不活性雰囲気中で800℃以上の温度で加熱炭化させることを特徴とする炭素繊維シートの製造法。

2 特許請求の範囲第1項に記載の製造法において、加熱炭化を圧力2~50g/cm²のプレス加圧下で行うことを特徴とする炭素繊維シートの製造法。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、炭素繊維シートの新規な製造法に関するものである。更には、抄紙法により得られた炭素繊維シートから直接焼成することにより、耐薬品性、電気伝導性、強度の優れた、嵩高なシートを得る製造法に関するものである。

(先行技術)

従来炭素繊維シートを得る方法としては、あらかじめ焼成された炭素繊維をパルプ、バインダーと共に抄紙した炭素繊維混抄紙が知られている。しかしながらこのような混抄紙は、電気抵抗値が

比較的高く、耐薬品性に欠け、燃料電池用電極基材等の用途には不適當であつた。これらの性能の改善方法として、上記混抄紙を熱硬化性樹脂の溶液に含浸させ、再度、不活性雰囲気中で加熱炭化する方法が知られている。この方法ではパルプ等の有機物が加熱処理により炭化されるため、電気抵抗値が低く、耐薬品性も改善された繊維紙が得られる。しかしながら炭素繊維自身が高弾性率を有するため繊維の接触部が充分に結合されず、そのため、充分な強度および低電気抵抗の炭素繊維紙は得られにくかつた。また電極等の各種用途に適合した嵩密度および孔径にコントロールするのがむずかしく、しかも、2回の焼成工程が必要のため、非常に高価格なものになる欠点を有しており、安価な製造法の開発が望まれていた。

(発明の目的)

本発明は上記の欠点を改良すると共に、安価な炭素繊維シートの製造方法を提供することを目的とするものである。

(発明の構成)

本発明は、人造の有機繊維70~95重量部、パルプ3~25重量部および抄紙用バインダー2~15重量部を混合抄紙して得られるシートに有機高分子物質の溶液を含浸し、必要に応じて不融化处理を

3

行なつた後、不活性雰囲気中で800℃以上の温度において、好ましくは圧力2〜50 g/cm²のプレス加圧下に、加熱炭化させることからなる炭素繊維シートの製造法である。

本発明の構成要素について以下に詳説する。

(有機繊維)

本発明に用いる有機繊維としては、レーヨン、ポリアクリロニトリル繊維、ピッチ繊維等、炭素繊維を製造する場合に普通に使用される有機繊維が適当であり、0.5〜15デニール、長さ2〜15mm、好ましくは抄紙性等の点から0.5〜8デニール、長さ3〜10mmのものを目的に応じて選択し、単独であるいは2種以上を配合して使用する。

(パルプ)

この発明に用いられるパルプとしては、セルロースパルプのほか、各種合成パルプが適しており、これらのパルプは抄紙の際に有機繊維のつなぎとして作用する。

(抄紙用バインダー)

抄紙用バインダーとしては、例えばポリビニルアルコール繊維、各種合成パルプ、抄紙用レーヨン等の冷水中に溶解しないが熱水に溶解する繊維で、抄紙用バインダーとして一般に市販されているものを使用することができる。

合成樹脂エマルジョンも抄紙用バインダーとして使用することができる。

(混合割合)

有機繊維、パルプおよび抄紙用バインダーは、それぞれ70〜95重量部、3〜25重量部および2〜15重量部（固形分として）の割合で混合して常法により抄紙する。

有機繊維が70重量部以下になると、孔径、気孔率等のコントロールがむずかしくなり、かつ強度も低くなつて良好なシートが得られなくなり、一方95重量部以上では抄紙の際に良好なシート形成がむずかしい。更に湿潤強度を維持するためにも、パルプと抄紙用バインダーとを合計で5重量部以上配合するのが好ましい。

(有機高分子物質)

含浸に用いる有機高分子物質としては、例えばフェノール樹脂、エポキシ樹脂；不飽和ポリエステル樹脂、ポリジビニルベンゼンの如き熱硬化性樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、フッ化ビニル樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、アクリ

4

ロニトリル樹脂等の熱可塑性樹脂、さらにはリグニン、ピッチ又はタールの如きものも使用される。

これらの高分子化合物の好ましい性質としては、何等かの溶剤に溶解するか又は熱処理時の高温で融解することおよび炭素含有量が30重量%以上あり炭化後炭素質バインダーとして炭素繊維内の結合に役立つものである。

(含浸処理)

前記の有機高分子物質の溶液または分散液により混抄紙を含浸処理する。混抄紙に附着する含浸量が少なすぎると、バインダー効果、及び炭化の際の炭化収率が劣り、あまり過剰になると目づまりのため気孔率の調整がむづかしく、又もろくなる。好ましい含浸付着量としては、混抄紙の重量の20〜200%、更に好ましくは30〜120%である。

(耐熱性向上剤の含浸)

有機繊維として再生セルロース、例えばレーヨンをを使用する場合には、上記有機高分子液の含浸処理とは別に、耐熱性向上剤の含浸処理を併用すると、炭化収率、強度等の点により効果をもたらす。耐熱性向上剤としては、レーヨン炭素繊維を製造する場合に一般に使用されるものなら何れでも使用可能である。例えば、リン酸金属塩として、第一リン酸マグネシウム、第一リン酸カルシウム、第一リン酸ナトリウム、第一リン酸カリウムなど、また各種酸のアンモニウム塩として、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム、リン酸アンモニウム、リン酸水素アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、ポリリン酸のアンモニウム塩、ホウ酸アンモニウム等が好適に使用できる。

(不融化处理)

有機高分子物質が附着した上記混抄紙は必要により不融化した後に焼成されて炭素繊維紙を形成するが、この不融化处理は、有機繊維としてポリアクリロニトリル繊維を、また有機高分子物質としてフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂を使用した場合に特に有効であり、炭化収率、シート強度向上に顕著な効果がある。不融化の処理条件は、特に特定しないが、例えば150〜350℃、数10分〜10数時間、ガス雰囲気としては空气中又は不活性ガス中が、有機高分子物質の附着した混抄紙を加熱することにより不融化される。

(加熱炭化処理)

有機高分子物質溶液が付着せられた上記混抄紙は必要に応じて不融化せられた後、不活性雰囲気中で800℃以上の温度下で熱処理焼成せられて、炭素質バインダーを含む炭素繊維紙を形成する。熱処理温度を変えることにより最終製品の炭素繊維紙の電気抵抗値の制御が可能である。また、上記の熱処理焼成を2~50 g/cm²の圧力でプレス加圧しながら行なうと、非常に強度が大きくかつ均一な厚みを有する炭素繊維シートを得ることができる。

(発明の効果)

本発明は、再生セルロース繊維、ポリアクリロニトリル繊維等、通常炭素繊維を製造する際の原料となる繊維から抄紙法によりシートを得て、一般の炭化工程で炭素繊維シートを得る方法であり、従来の炭素繊維を抄紙する方法に比べて、製造工程が容易であり、しかも非常に安価なシートを得ることができるようになった。

また、炭化工程の際にプレス加圧を併用することにより、従来方式に比べ、機械的強度並びに厚み精度が非常に向上したシートが得られ、炭素繊維のシートからの脱落も全く生ぜず、均一なシートが容易に得られるようになった。更には、原料有機繊維の太さ、長さの適当な選択及び、パルプ、抄紙用バインダーの配合により、燃料電池用の電極基材として使用する場合に特に問題になるシートの孔径や、気孔率を自由にかつ容易にコントロールすることも可能になった。また、本発明は、有機繊維から抄紙法によりシートを得るため、炭素繊維抄紙法に比べ、シート形成が容易であり、均一なシートが得られ、シート坪量(g/cm²)も任意のものが得られる利点がある。

(実施例)

本発明をいつそう理解しやすくするために、以下に実施例を示すが、下記の実施例は本発明を制限するものではない。

なお、実施例中、部および%とあるのはそれぞれ重量部および重量%である。

実施例 1~3

太さ8デニール及び1.5デニールのレーヨン短繊維、カナデアンプリーネス500 mlのパルプ(LUKP)、ポリビニルアルコール繊維(クラレ製、VPB105-2×3)を第1表の割合で水を加

えてスラリーを得、丸網式抄紙機で常法により坪量200 g/cm²の混抄紙を抄造した。この混抄紙をリン酸二水素ナトリウム30%水溶液で含浸を行い(リン酸二水素ナトリウム付着量40%/混抄紙)、更にフェノール樹脂(住友デュレス製PR-51404)20%水溶液に含浸し(フェノール樹脂付着量40%/混抄紙)、100℃の温度で乾燥後、更に180℃で30分間加熱不融化処理を行なった。

次いで900℃のチツ素ガス雰囲気炉で1時間7 g/cm²のプレス加圧下で加熱焼成を行ない炭素繊維シートを得た。このシートの物性を第1表に示す。

第 1 表

実施例番号		1	2	3
混抄紙の繊維配合(重量%)	レーヨン 8dl-8mm	40	60	80
	レーヨン 1.5dl-5mm	40	20	0
	パルプ	15	10	10
	ポリビニルアルコール繊維	5	10	10
炭化収率 (%)		36	38	38
かさ密度 (g/cm ³)		0.27	0.27	0.29
孔径 (μm)		36	58	62
気孔率 (%)		69	59	59
体積固有抵抗 (Ω-cm)		0.14	0.16	0.17

1) 孔径、気孔率は、水銀圧入法により測定

2) 抵抗はホイートストリンプリッジ法により測定

抄紙シートを直接焼成する本発明の方法によれば、優れた電気抵抗、強度を有する炭素繊維シートが得られ、しかも原料繊維の配合をかえることにより、孔径、気孔率を自由にコントロールできることが第1表からわかる。

実施例 4

ポリアクリロニトリル繊維(5デニール、5 mm)85部、実施例1と同じパルプ(LUKP)7.5部、実施例1と同じポリビニルアルコール繊維7.5部を含むスラリーを常法により丸網抄紙機で抄紙して坪量200 g/cm²の混抄紙を得た。この混抄紙をフェノール樹脂(住友デュレス製PR-

51404) 30%水溶液に含浸し(フェノール樹脂付着量40重量%/混抄紙)、100℃の温度で乾燥した。次いで、空気中で、250℃で、5時間加熱不融化处理を行なった後、更に900℃のチツ素雰囲気炉で1時間7 g/cm²のプレス加圧下で加熱焼成を行ない炭素繊維シートを得た。実施例1~3と同様にこのシートの物性を測定した。

炭化収率44%

かさ密度0.30 g/cm³

孔径65μm

気孔率60%*

第 2 表

実施例番号	5	6	7	8	9
リン酸-水素アンモニウム付着量 (%)	42	26	0	0	0
フェノール樹脂付着量 (%)	32	32	40	70	120
炭化収率 (%)	45	42	30	35	42
かさ密度 (g/cm ³)	0.36	0.31	0.26	0.30	0.38
体積固有抵抗 (Ω-cm)	0.047	0.052	0.062	0.060	0.057
曲げ強度 (kg/cm ²)	139	127	110	135	107

1) 曲げ強度はTAPPI試験法T-469により測定

実施例 10~13

実施例5~9に用いたのと同じ配合物から得られる混抄紙を実施例1~3に用いたのと同じフェノール樹脂水溶液で含浸処理し、100℃で乾燥後*

*180℃で30分間加熱不融化处理した。次いで1000℃のチツ素ガス雰囲気炉で加圧条件を種々変えて1時間焼成し、炭素繊維シートを得た。結果を第3表に示す。

第 3 表

実施例番号	10	11	12	13
リン酸-水素アンモニウム付着量 (%)	0	0	0	0
フェノール樹脂付着量 (%)	55	55	55	55
焼成の際のプレス圧力 (g/cm ²)	0	9	21	36
炭化収率 (%)	31	31	32	30
かさ密度 (g/cm ³)	0.21	0.24	0.26	0.30
体積固有抵抗 (Ω-cm)	0.090	0.081	0.070	0.064
曲げ強度 (kg/cm ²)	35	110	114	118

実施例14および比較例

(1) シート抄造工程

アクリル繊維、太さ3デニール・長さ5mmのもの又は炭素繊維、太さ3デニール・長さ3mmのものを1%水溶液中にて離解を行ない、次に

40 ナイアガラビーターを用いてカナディアンフリース200mlに叩解したN-BKPパルプ(ノースウッド)とテイスインテグレーターにて離解を行なったPVA繊維(クラレVPB-105-2-3)を加えて混合して、更にエポキシ系紙力増

強剤（三井東圧ユーラミン p-5600 を対繊維 1 % 添加して 0.3 % 濃度の原料を調成した。

0.03 % 濃度に調成を行ない角型手抄シート m/c (250 mm 角—ブロンズワイヤー 60 メッシュ) にて坪量 $200 g/m^2$ のシートを手抄した、次に抄造シートを角型プレスにて第 1 プレス (圧力 $3.5 kg/cm^2$ —5 分間)・第 2 プレス (圧力 $3.5 kg/cm^2$ —2 分間) 行なつた、更に乾燥機を用いてシートの乾燥 ($105^\circ C$) を行なつた。尚、各繊維配合について結果表の通りである。

(2) 含浸工程

(1) の条件にて抄造したシートにフェノール樹脂の 25 % 水溶液にて浸漬後、40 mm ϕ のゴムロール間にて絞り含浸コントロールを行なつた、このシートを熱風乾燥機にて $105^\circ C$ で 5 分間乾燥を行なつた。含浸率は、樹脂付着量 60 ~ 70 % / 対シートとなつた。

(3) 加熱プレス成型・硬化処理工程

(2) の条件にて含浸したシートを以下の条件で、プレス成型・硬化処理を行なつた。含浸シートを 4 枚積層して、(圧力 $5 kg/cm^2$ にて $170^\circ C$ —5 分間加熱成型・硬化処理を行なつた。(厚さ 3.1 mm のスペーサーを周囲に置いて成型した。)

(4) 酸化処理工程

(3) の条件にてプレス成型・硬化処理行なつた各々のシートを、熱風乾燥機にて $225^\circ C$ —4 時間空気中にて酸化処理を行なつた。

(5) 焼成処理工程

(4) の条件にて酸化処理行なつたシートを、不活性ガス (N_2) 雰囲気炉で $1000^\circ C$ の温度下にて 30 分間、グラフアイト板にはさんで焼成処理を行なつた。

第 4 表

	実施例 14	比較例
(繊維配合) PAN 繊維	70	—

	実施例 14	比較例
炭素繊維	—	70
パルプ	20	20
PVA 繊維	10	10
(紙質試験)		
坪量 (g/m^2)	205	200
厚さ (mm)	1.05	1.08
緊度 (g/cm^2)	0.195	0.185
引張強度 ($kg/15mm$ 巾)	2.950	3.450
(含浸)		
フェノール樹脂含浸率 (% 対シート)	65	65
(プレス)		
積層枚数	4 枚積層	4 枚積層
厚さ (mm)	3.10	3.10
(焼成品質 $1000^\circ C$)		
焼成品の厚さ (mm)	2.21	2.73
収縮率		
長さ方向 (%)	15	2
厚さ方向 (%)	30	10
炭素化収率 (%)	53	68
曲げ強度 (kg/cm^2)	163	88
固有抵抗・沿層方向 ($m\Omega/cm$)	27	43